

**В.В. ШТАМБУРГ**, канд. хим. наук, ст. преп., НТУ «ХПИ», Харьков,  
**А.А. АНИЩЕНКО**, канд. хим. наук, доц., ДНУ, Днепропетровск,  
**В.Г. ШТАМБУРГ**, док. хим. наук, проф., НТУ «ХПИ», Харьков, ГВУЗ  
 «УГХТУ», Днепропетровск,  
**А.В. МАЗЕПА**, канд. хим. наук, с.н.с., Институт физической химии им. А.В.  
 Богатского НАН Украины, Одесса

## ХЛОРИРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2-ТИЕНИЛГЛИОКСАЛЯ С АМИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АРЕНСУЛЬФАМИДАМИ

Досліджено взаємодію 2-тієнілгліоксалу з уретаном, амідами карбонових кислот, *para*-нітроаніліном, аренсульфоніламидами. Була розглянута можливість використання нових похідних 2-тієнілгліоксалу в якості синтонів в органічному синтезі, шляхом їх модифікації в результаті N-хлорування.

Исследовано взаимодействие 2-тиенилглиоксала с уретаном, амидами карбоновых кислот, *para*-нитроанилином, аренсульфониламидами. Рассмотрена возможность использования новых производных 2-тиенилглиоксала в качестве синтонов в органическом синтезе, путем их модификации N-хлорированием.

Interaction of 2-thienylglyoxal with the urethane, carbonic acids amides, *p*-nitroaniline and arensulphonylamides has been studied. We have examined the possibility of using new 2-thienylglyoxals derivatives as synthones in organic syntheses by their modification with N-chlorination.

В отличие от арилглиоксалей, химические превращения 2-тиенилглиоксала исследованы эпизодически и неполно [1 - 5]. Поэтому, с одной стороны, представлялось важным проверить, имеются ли существенные различия в химических свойствах 2-тиенилглиоксала и арилглиоксалей, описанных, в основном, на примере фенилглиоксала. С другой стороны, представлялось целесообразным исследовать возможность синтеза на основе 2-тиенилглиоксала представителей вицинальных систем O-C-N-Cl, соединений **1** согласно следующей схеме (рис. 1).

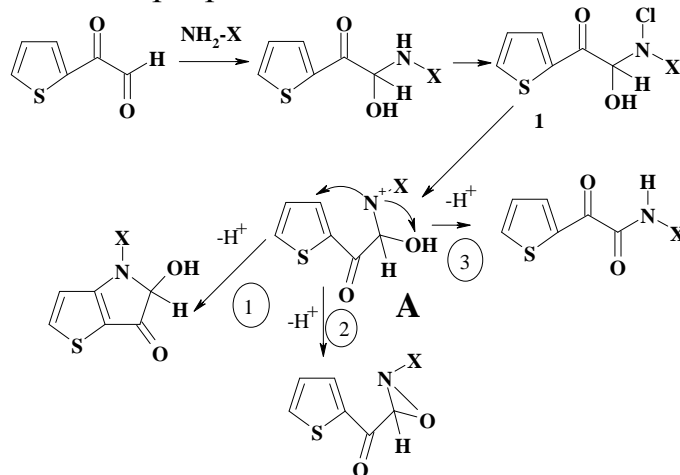


Рис. 1. Возможность синтеза на основе 2-тиенилглиоксала представителей O-C-N-Cl вицинальных систем

Гипотетические N-хлорсоединения **1** представлялись как возможные источники нитрениевого катиона **A**, последующие превращения которого могли оказаться новыми путями (пути 1, 2 схемы 1) синтеза гетероциклических соединений.

Нами найдено, что при действии уретана на 2-тиенилглиоксаль в среде бензола при комнатной температуре селективно образуется этил-*N*-[гидрокси-(2-еноил)]метилкарбамат **2** (рис. 2). Аналогичным образом амиды карбоновых кислот присоединяются по альдегидной группе 2-тиенилглиоксаля с селективным образованием *N*-

[гидрокси-(2-еноил)]метиламидов карбоновых кислот **3 – 9** (рис. 3).

Структура полученных соединения доказана с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. В масс-спектре *N*-[гидрокси-(2'-еноил)]метил-4-фторбензамида **7** (режим FAB, H<sup>+</sup>), кроме пика иона [M+H]<sup>+</sup> с m/z 280 (61%), присутствуют пики характеристичных ионов с m/z 262 [M-OH]<sup>+</sup> (100%), с m/z 123 FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)<sup>+</sup> (91%) и с m/z 111 C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>SC(O)<sup>+</sup> (20%). Основные пути фрагментации иона [M+H]<sup>+</sup> соединения **7** представлены на рис. 4.

Таким образом, взаимодействие 2-тиенилглиоксаля с амидами карбоновых кислот и уретаном протекает таким же образом, как и для арилглиокселей, существенных отличий не наблюдается.

В первичных спиртах (метаноле, этаноле) 2-тиенилглиоксаль гидрат присоединяет по альдегидной группе *para*-нитроанилин, и HO-группа замещается на алкоксигруппу с селективным образованием относительно устойчивых полуаминалей-полуацеталей **10** и **11** (рис.5). Соединение **11** устойчиво при комнатной температуре несколько месяцев, затем начинает разлагаться.

Полуаминаль-полуацеталь **10** хранится без заметного разложения более двух лет.

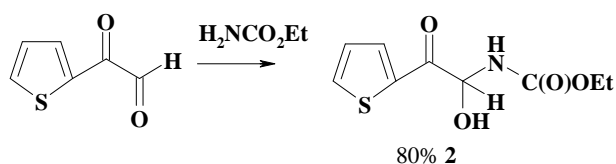
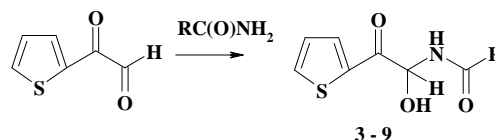


Рис. 2. Взаимодействие 2-тиенилглиоксаля с уретаном



R = Me (**3**, 92%), Et (**4**, 69%), i-Bu (**5**, 75%), Ph (**6**, 91%), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**7**, 85%), 3-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (**8**, 90%), 4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (**9**, 94%)

Рис. 3. Взаимодействие 2-тиенилглиоксаля с амидами карбоновых кислот

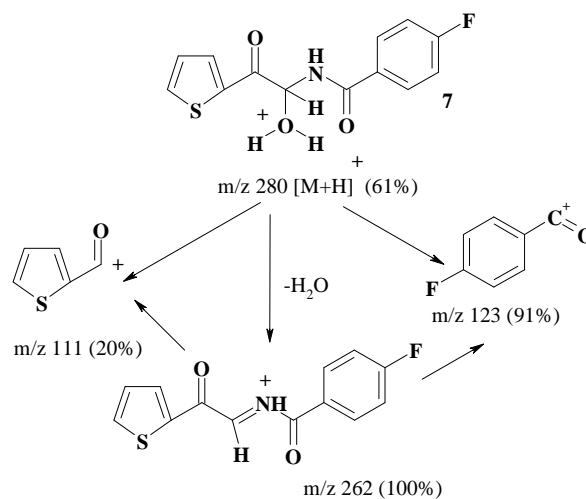
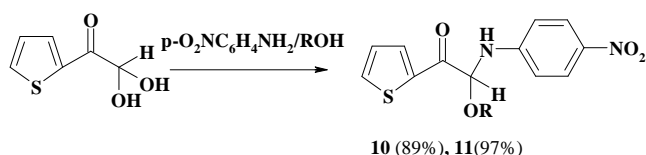


Рис. 4. Основные пути фрагментации иона [M+H]<sup>+</sup> *N*-[гидрокси-(2'-еноил)]метил-4-фторбензамида **7**



R = Me (**10**), Et (**11**)

Рис. 5. Взаимодействие 2-тиенилглиоксаля с *para*-нитроанилином в среде первичных спиртов

В кипящем бензоле безводный 2-тиенилглиоксаль образует с *para*-нитроанилином преимущественно полуаминаль **12** даже при 100% избытке *para*-нитроанилина (рис. 6). А в тех же условиях гидрат 2-тиенилглиоксаля образует трудно разделяемую смесь полуаминала **12** и полного аминаля **13**. Добавочная обработка данной смеси *para*-нитроанилином в уксусной кислоте позволила получить аминаль **13** в чистом виде.

Структура соединения **12** доказана с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии. В масс-спектре соединения **12**, кроме пика иона  $[\text{M}+\text{H}]^+$  с  $m/z$  279 (74%), имеются пики характеристичных ионов с  $m/z$  261  $[\text{M}-\text{OH}]^+$  (51%),  $m/z$  139  $\text{C}_4\text{H}_3\text{SC}(\text{O})\text{C}(\text{O})^+$  (100%) и с  $m/z$  111  $\text{C}_4\text{H}_3\text{SC}(\text{O})^+$  (35%) (рис. 7).

Таким образом, можно утверждать, что природа продуктов взаимодействия 2-тиенилглиоксаля с *para*-нитроанилином определяется условиями проведения реакции.

Исследовано протекание взаимодействия 2-тиенилглиоксальгидрата с аренсульфонамидами. Найдено, что в среде уксусной кислоты при комнатной температуре селективно образуются *N*-[гидрокси-(2-теноил)]метиларенсульфонамиды **14** и **15** (рис. 8).

В кипящем бензоле 2-тиенилглиоксаль с бензол- и *para*-толуолсульфамидами образует бис-сульфамидные производные **16** и **17**, соответственно (схема 8). Те же бис-сульфамиды **16** и **17** образуются из *N*-[гидрокси-(2-теноил)]метиларенсульфонамидов **14** и **15** при длительном кипячении их

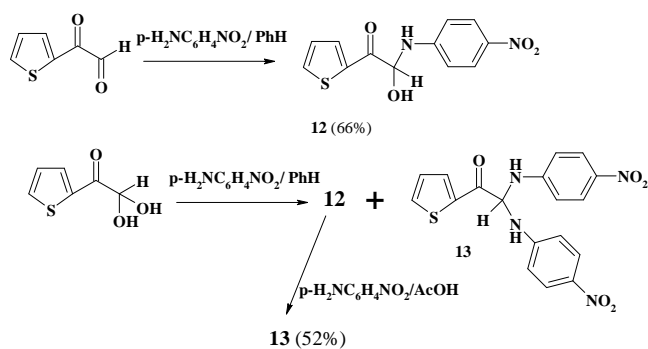


Рис 6. Взаимодействие 2-тиенилглиоксаля с *para*-нитроанилином в бензоле

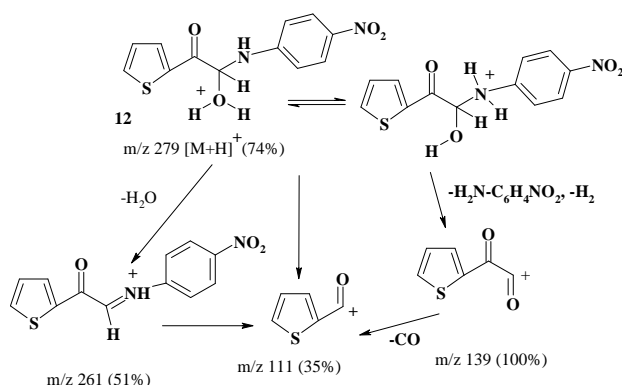


Рис. 7. Основные пути фрагментации иона  $[\text{M}+\text{H}]^+$  полуаминала **12**

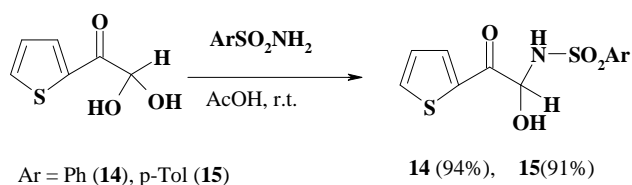


Рис. 8. Взаимодействие 2-тиенилглиоксаля с аренсульфонамидами

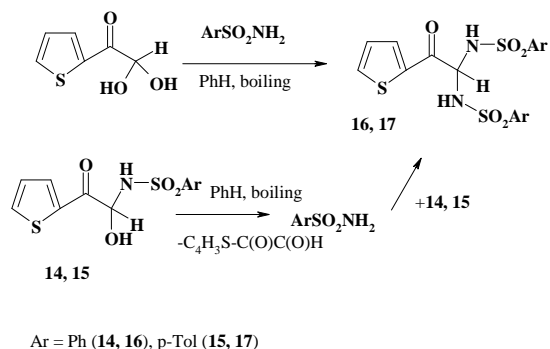


Рис. 9. Образование бис-сульфамидных производных 2-тиенилглиоксаля

бензольного раствора, т.е. происходит диспропорционирование. По-видимому, в последнем случае это обусловлено частичным распадом моносulfамидов **14** и **15** до аренсульфамидов и 2-тиенилглиоксаля (рис. 9).

Таким образом, строение продуктов взаимодействия 2-тиенилглиоксаля с такими слабыми нуклеофилами как аренсульфонамиды так же определяется условиями проведения реакции.

Чтобы показать возможность использования новых производных 2-тиенилглиоксаля в качестве синтонов в органическом синтезе, мы исследовали возможность их модификации путем селективного хлорирования. Ожидалось три возможных пути

трансформации *N*-[гидрокси-(2-теноил)]метилкарбамата **2** и *N*-[гидрокси-(2-теноил)]метиларенсульфониламидов под действием такого селективного хлорирующего агента, как *tert*-бутилгипохлорит (рис. 10).

Это либо хлорирование по атому азота с образованием *N*-хлорпроизводных **1** (путь 1 схемы 10), либо хлорирование в тиофеновое ядро [6] (путь 2 схемы 10), либо окисление до производного 2-теноилмуравьиной кислоты (2-тиенилглиоксалево́й кислоты) [3] (путь 3 схемы 10). Однозначно предсказать направление хлорирования не представлялось возможным.

Найдено, что длительная обработка производного уретана **2** *tert*-

бутилгипохлоритом приводит к селективному образованию продукта *N*-хлорирования, соединению **18** (рис. 11). Длительное выдерживание *N*-[1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)]-бензамида **6** с большим избытком *tert*-бутилгипохлорита позволило получить *N*-хлор-*N*

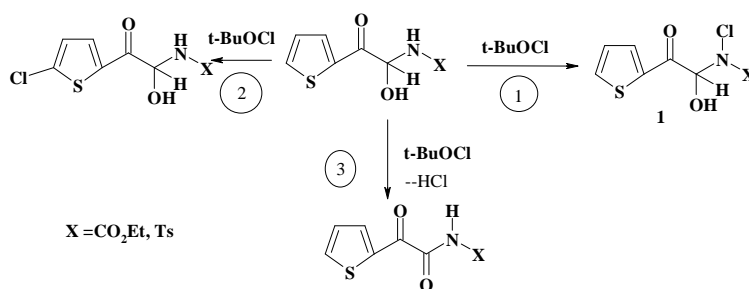


Рис. 10. Возможные направления хлорирования аддуктов взаимодействия 2-тиенилглиоксаля с *N*-нуклеофилами

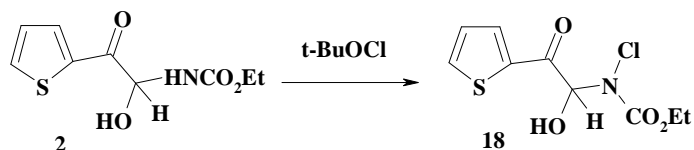


Рис.11. Хлорирование этил-*N*-[гидрокси-(2-теноил)]метилкарбамата **2** *tert*-бутилгипохлоритом

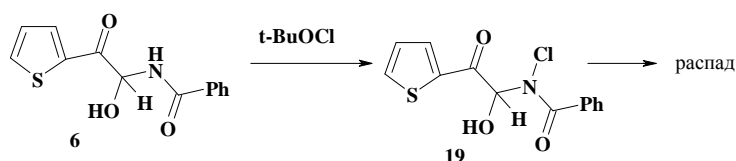


Рис. 12. Хлорирование *N*-[1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)]бензамида **6** *tert*-бутилгипохлоритом

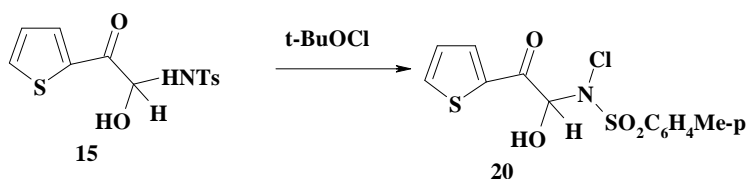


Рис.13. Хлорирование *N*-1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)тозиламида **15** *tert*-бутилгипохлоритом

-[1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)]бензамид **19** вследствие его дальнейшего распада и неустойчивости (рис. 12).

Хлорирование N-1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)тозиламида **15** трет-бутилгипохлоритом при 20-22 °С в среде метиленхлорида протекает по атому азота с образованием N-хлор-N-[1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)]тозиламида **20** (рис.13).

Структура полученных соединений **18** и **20** подтверждена данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>Н и масс-спектрометрии.

Таким образом установлено, что хлорирование аддуктов 2-тиенилглиоксаля с уретаном и аренсульфониламидами трет-бутилгипохлоритом при комнатной температуре протекает селективно с образованием соответствующих N-хлорпроизводных. Исследование химических свойств N-хлорсоединений **18** и **20** представляется актуальным.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н регистрировали на спектрометрах "Varian VXR-300" (300 МГц) Me<sub>4</sub>Si в качестве внутреннего стандарта; приведены значения δ, м.д., КССВ (J), Гц. ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20 в таблетках KBr. Масс-спектры записаны в режиме FAB (Fast Atom Bombarded), метод десорбционной ионизации, H<sup>+</sup>-матрица или Na<sup>+</sup>-матрица) на приборе VG 70-10EQ. Растворители абсолютировали стандартными методами: ацетонитрил и дихлорметан кипятили и перегоняли над оксидом фосфора (V), бензол и гексан - над натрием, метанол и этанол - над кальцием.

**N-[Гидрокси-(2-теноил)]метил-карбоксамиды (2 – 9)** (Типовая методика). Раствор 0,70 г (5,0 ммоль) 2-тиенилглиоксаля и 5 ммоль амид карбоновой кислоты в 10 мл бензола выдерживали 3 суток при 20 - 23 °С, упаривали наполовину в вакууме, отфильтровывали выпавший осадок, мыли холодным бензолом, сушили у вакууме при 2 мм рт. ст. Таким образом получены:

**Этил-N-[гидрокси-(2-теноил)]метил-карбамат (2)**, выход 80 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 105 - 106 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1,28 т (3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц); 4,20 кв (2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц); 4,42 уш. с (1H, NH); 5,91 уш. с (1H, CH); 6,17 уш. с (1H, OH); 7,20 т (1H, H<sub>Th</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 4,8 Гц); 7,78 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 4,8 Гц); 8,04 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3,0 Гц). ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3410 (OH), 3330 (NH), 1690 (C=O), 1670 (C=O). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 230 [M+H]<sup>+</sup> (17), 212 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (100). Масс-спектр (FAB, K<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 268 [M+K]<sup>+</sup> (100). Найдено, % : N 6,23. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>S. Вычислено, % : N 6,11.

**N-[Гидрокси-(2-теноил)]метил-ацетамид (3)**, выход 92 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 127-128 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (300 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 1,81 с (3H, MeC(O)); 6,09 д (1H, CHOH, <sup>3</sup>J = 6,8 Гц); 6,64 уш. с (1H, OH); 7,18 т (1H, H<sub>Th</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 4,2 Гц); 7,87 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3,0 Гц); 7,97 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 4,2 Гц); 8,77 д (1H, NH, <sup>3</sup>J = 6,8 Гц). ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3380 (OH), 3280 (NH), 1648 (C=O), 1625 (C=O). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 200 [M+H]<sup>+</sup> (100), 182 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (90); 140 (73); 111 (25). Найдено % : N 6,95. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, % : N 7,03.

**N-[Гидрокси-(2'-теноил)]метил-пропиониламид (4)**, выход 69 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 107-108 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1,27 т (3H, CH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц); 4,19 кв (2H, CH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц); 4,55 уш. с (1H, NH); 6,00 уш.

с (1H, CH); 6,16 уш. с (1H, OH); ); 7,19 т (1H, H<sub>Th</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 4,2 Гц); 7,77 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 4,2 Гц); 8,02 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3,0 Гц). Найдено, %: N 6,32. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: N 6,57.

**N-[Гидрокси-(2'-теноил)]метил-3-метилбутаноиламид (5)**, выход 75%, бесцветные кристаллы, т. пл. 90 - 92 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 0,95 д и 0,96 д (6H, Me<sub>2</sub>CH, <sup>3</sup>J = 7,0 Гц); 2,15 д и нонет (3H, CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 7,0 Гц); 4,86 уш. с (1H, NH); 6,38 д (1H, CHNH, <sup>3</sup>J = 7,5 Гц); 6,92 уш. с (1H, OH); 7,18 т (1H, H<sub>Th</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 4,1 Гц); 7,78 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 4,1 Гц); 8,10 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3,0 Гц). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 242 [M+H]<sup>+</sup> (42), 224 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (58), 140(100); 111 (11); 85 (27). Найдено, %: N 5,92. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: N 5,80.

**N-[Гидрокси-(2-теноил)]метилбензамид (6)**, выход 91%, бесцветные кристаллы, т.пл. 149 - 151 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 6,34 т (1H, CH(OH)NH, <sup>3</sup>J = 6,2 Гц); 6,72 д (1H, CHOH, <sup>3</sup>J = 6,2 Гц); 7,24 т (1H, H<sub>Th</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 4,3 Гц); 7,47 т (2H, H<sub>Ph</sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 7,8 Гц); 7,53 т (1H, H<sub>Ph</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 7,8); 7,92 д (2H, H<sub>Ph</sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 7,8 Гц); 7,97 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3,7 Гц); 8,01 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 4,3 Гц); 9,44 д (1H, CHNH, <sup>3</sup>J = 6,2 Гц). ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3400 (OH), 3345 (NH), 1682 (C=O), 1643 (C=O). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 262 [M+H]<sup>+</sup> (90), 244 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (88), 111 (14); 105 Bz<sup>+</sup> (100). Найдено (%) : N 5,22. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено (%): N 5,35.

**N-[Гидрокси-(2'-теноил)]метил-4-фторбензамид (7)**, выход 85%, бесцветные кристаллы, т.пл. 126 - 127 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 4,96 д (1H, CHNH, <sup>3</sup>J = 6,3 Гц); 6,51 т (1H, CH(OH)NH, <sup>3</sup>J = 6,3 Гц); 7,07 дд (2H, H<sub>C6H4</sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 13,0 Гц); 7,13 т (1H, H<sub>Th</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 6,6 Гц); 7,64 д (1H, CHOH, <sup>3</sup>J = 6,3 Гц); 7,73 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 6,6 Гц); 7,81 дд (1H, H<sub>C6H4</sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 13,0 Гц); 8,09 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 4,2 Гц). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 280 [M+H]<sup>+</sup> (61), 262 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (100), 123 [FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO]<sup>+</sup> (91), 111 [C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>SCO]<sup>+</sup> (20). Найдено (%) : N 4,95. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>FNO<sub>3</sub>S. Вычислено (%): N 5,02.

**N-[Гидрокси-(2'-теноил)]метил-3-пиридилкарбоксамид (8)**, выход 90 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 148 - 151 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 6,38 д (1H, CHNH); 6,86 уш. с (1H, OH); 7,26 т (1H, H<sub>Th</sub><sup>4</sup>); 7,53 т (1 H, H<sub>Py</sub><sup>5</sup>); 8,00 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>3</sup>); 8,03 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>5</sup>); 8,27 д (1H, H<sub>Py</sub><sup>6</sup>); 8,73 д (1H, H<sub>Py</sub><sup>4</sup>); 9,06 с (1H, H<sub>Py</sub><sup>2</sup>); 9,65 д (1H, NH). Найдено, %: N 10,57; S 12,14. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: N 10,68 ; S 12,22.

**N-[Гидрокси-(2'-теноил)]метил-4-пиридилкарбоксамид (5.9)**, выход 83,7 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 135 - 137 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 6,35 д (1H, CHNH, <sup>3</sup>J = 7,8 Гц); 5,96 уш. с (1H, OH); 7,25 т (1H, H<sub>Th</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 4,0); 7,82 д (2H, H<sub>Py</sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 5,7 Гц); 7,99 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3,4 Гц); 8,05 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 4,0 Гц); 8,74 д (2H, H<sub>Py</sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 5,7 Гц); 9,76 д (1H, CHNH, <sup>3</sup>J = 7,8 Гц). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 263 [M+H]<sup>+</sup> (100), 245 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (56), 122 (48); 111 (12); 106 (25). Найдено, % : N 10,53; S 12,37. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: N 10,68 ; S 12,22.

**2-Метокси-2-(4''-нитрофениламино)-1-(2'-тиенил)-этанон-1 (10)**. Смесь 0,79 г (5,0 ммоль) 2-тиенилглиоксальгидрата, 0,69 г (5 ммоль) 4-нитроанилина и 15 мл метанола кипятили 3 ч, выдерживали 1 сутки при 20 °С. Выпавший осадок отфильтровали, промыли 3 мл метанола, сушили при 3 мм рт. ст. Получено 1,30 г

(88,9 %) соединения **10**, желтые кристаллы, т.пл. 143 - 144 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 3,27 с (3H, OMe); 6,14 д (1H,  $\text{CHNH}$ ,  $^3J = 7,2$  Гц); 7,08 д (2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$ ,  $^3J = 9,0$  Гц); 7,31 т (1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^4$ ,  $^3J = 4,1$  Гц); 8,04 д (1H,  $\text{CHNH}$ ,  $^3J = 7,2$  Гц); 8,10 д (2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$ ,  $^3J = 9,0$  Гц); 8,12 д (1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^5$ ,  $^3J = 4,1$  Гц); 8,15 д (1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^3$ ,  $^3J = 3,2$  Гц). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3350 (NH), 3005 (OMe), 1640 (C=O), 1588 ( $\text{NO}_2$ ), 1325 ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр (FAB,  $\text{H}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн.}}(\%)$ ): 293 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (62), 261 [ $\text{M}+\text{H}-\text{MeOH}$ ] $^+$  (56), 243 (32); 181 (100); 111 (15). Найдено, %: N 9,47; S 10,70.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: N 9,58; S 10,97.

**2-Этокси-2-(4''-нитрофениламино)-1-(2'-тиенил)-этанон-1 (11)** получен по аналогичной методике с выходом 97 %, желтые кристаллы, т.пл. 134 -135 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): 1,03 т (3H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7,0$ ); 3,49 к (2H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7,0$  Гц); 6,05 д (1H,  $\text{CHNH}$ ,  $^3J = 8,1$  Гц); 6,97 д (2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$ ,  $^3J = 9,0$  Гц); 7,23 т (1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^4$ ,  $^3J = 4,3$  Гц); 7,94 д (1H,  $\text{CHNH}$ ,  $^3J = 8,1$  Гц); 7,99 д (2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$ ,  $^3J = 9,0$  Гц); 8,02 д (1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^5$ ,  $^3J = 4,3$  Гц); 8,06 д (1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^3$ ,  $^3J = 3,2$  Гц). Найдено, %: N 9,07.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: N 9,14.

**2-Гидрокси-2-(4''-нитрофениламино)-1-(2'-тиенил)-этанон-1 (12).**

Раствор 0,49 г (3,50 ммоль) 2-тиенилглиоксаля и 0,967 г (7,0 ммоль) 4-нитроанилина в 35 мл бензола кипятили 4 ч. Из горячей реакционной смеси отфильтровали выпавший осадок, мыли 5 мл бензола. Получено 0,645 г (66,2 %) 2-гидрокси-2-(4''-нитрофениламино)-1-(2'-тиенил)-этанона-1 **12**, желтые кристаллы, т.пл. 150-151 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): 6,12 т (1H, CH,  $^3J = 7,5$  Гц); 6,78 д (1H,  $\text{CHON}$ ,  $^3J = 7,5$  Гц); 7,03 д (2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$ ,  $^3J = 9,6$  Гц); 7,30 т (1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^4$ ,  $^3J = 4,2$  Гц); 7,94 д (1H, NH,  $^3J = 7,5$  Гц); 8,07 д (2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$ ,  $^3J = 9,6$  Гц); 8,08 д (1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^3$ ,  $^3J = 3,0$  Гц); 8,10 д (1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^5$ ,  $^3J = 4,2$  Гц). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420 (OH), 3338 (NH), 1630 (C=O), 1588 ( $\text{NO}_2$ ), 1320 ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр (FAB,  $\text{H}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн.}}(\%)$ ): 279 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (74), 261 [ $\text{M}-\text{OH}$ ] $^+$  (51), 139 (100), 111 (35). Найдено, %: N 9,86.  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: N 10,07.

**2-Ди-(4''-нитрофениламино)-1-(2'-тиенил)-этанон-1 (13)** А) Раствор 0,554 г (3,50 ммоль) 2-тиенилглиоксальгидрата и 0,97 г (7,0 ммоль) 4-нитроанилина в 40 мл бензола кипятили с насадкой Дина-Старка 2 ч, отфильтровали горячим выпавший осадок, мыли 7 мл бензола, 10 мл ацетонитрила. Желтый осадок, являющийся, согласно данным спектра ЯМР  $^1\text{H}$ , смесью соединений **12** и **13** в соотношении 44:56 мольн.%, перемешивали с раствором 0,170 г (1,236 ммоль) 4-нитроанилина в 10 мл  $\text{AcOH}$ . Отфильтровали желтый осадок, промыли 3 мл  $\text{AcOH}$ , 3 мл ацетонитрила, сушили 10 ч при 20 °С и 3 мм рт. ст. Получено 0,776 г (55 %) 2-ди-(4''-нитрофениламино)-1-(2'-тиенил)-этанона-1 **13**, желтые кристаллы, т. пл. 134 – 137 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): 6,45 т (1H,  $\text{CH}(\text{NH})_2$ ,  $^3J = 7,2$  Гц); 6,85 д (4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}^{2,6}$ ,  $^3J = 8,7$  Гц); 7,22 т (1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^4$ ,  $^3J = 4,6$  Гц); 7,95 д (4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}^{3,5}$ ,  $^3J = 8,7$  Гц); 8,0 д (1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^5$ ,  $^3J = 4,6$  Гц); 8,07 д и д (3H,  $\text{H}_{\text{Th}}^5$  и NH). Масс-спектр (FAB,  $\text{H}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн.}}(\%)$ ): 399 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (23), 287 (100). Найдено, %: N 14,20.  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, % : N 14,39.

**N-[Гидрокси-(2-теноил)-метил]бензолсульфониламид (14).** Смесь 0,200 г (1,273 ммоль.) 2-тиенилглиоксальгидрата, 0,200 г (1,273 ммоль) бензолсульфамида и 10 мл уксусной кислоты перемешивали 24 ч при 20 °С, выдерживали еще сутки, затем удалили уксусную кислоту в вакууме 2 мм рт. ст.

при 20 °С, остаток промыли 25 мл Et<sub>2</sub>O, 1 мл гексана. Получено 0,352 г (94%) *N*-(гидрокси-(2-теноил)-метил)бензолсульфониламида **14**, бесцветные кристаллы, т.пл. 115 – 117 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 5,86 т (1H, CH, <sup>3</sup>J = 9,3 Гц); 6,70 д (1H, OH, <sup>3</sup>J = 9,3 Гц); 7,28 т (1H, H<sub>Th</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 4,5 Гц); 7,59 т и т (3H, H<sub>Ph</sub><sup>3,5</sup> и H<sub>Ph</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 6,6 Гц); 7,89 д (2H, H<sub>Ph</sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 6,6 Гц); 8,01 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3,5 Гц); 8,07 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 4,5 Гц); 8,97 д (1H, NH, <sup>3</sup>J = 9,3 Гц). ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3390 (OH), 3273 (NH), 1670 (C=O), 1338 (SO<sub>2</sub>), 1164 (SO<sub>2</sub>). Найдено, % : N 4,50. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: N 4,71.

***N*-[Гидрокси-(2-теноил)-метил]-4-толуолсульфониламид (15)** получен по аналогичной методике с выходом 91 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 151-155 °С (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 2,39 с (3H, Me); 6,16 д.д (1H, CH(OH)NH, <sup>3</sup>J = 9,6 Гц, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц); 6,94 д (1H, CHOH, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц); 7,59 т (1H, H<sub>Th</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 4,5 Гц); 7,68 д (2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 8,1 Гц); 8,08 д (2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 8,1 Гц); 8,31 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 2,7 Гц); 8,40 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 4,5 Гц); 9,16 д (1H, CHNH, <sup>3</sup>J = 9,6 Гц). ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3405 (OH), 3269 (NH), 1700 (C=O), 1348 (SO<sub>2</sub>), 1170 (SO<sub>2</sub>). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 294 [M+H<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (100). Найдено, % : N 4,64; S 20,32. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: N 4,50; S 20,59

***N,N'*-(2-Теноилметил)-бисбензолсульфониламид (16)** Раствор 0,40 г (1,35 ммоль) соединения **14** в 10 мл бензола кипятили 11 ч, отфильтровали горячим выпавший осадок, мыли 10 мл горячего бензола. Получено 0,27 г (92 %) *N,N'*-(2-теноилметил)-бисбензолсульфониламида **16**, бесцветные кристаллы, т. пл. 185 - 187 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 6,05 т (1H, CH, <sup>3</sup>J = 9,3 Гц); 7,26 т (1H, H<sub>Th</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 4,8 Гц); 7,46 т (4H, H<sub>Ph</sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц); 7,57 т (2H, H<sub>Ph</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц); 7,70 д (4H, H<sub>Ph</sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц); 7,85 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3,6 Гц); 8,09 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 4,8 Гц); 9,02 д (2H, NH, <sup>3</sup>J = 9,3 Гц). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 437 [M+H]<sup>+</sup> (5); 154 (100). Найдено, % : N 6,31. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено, %: N 6,42.

Соединение **16** так же получено с выходом 38% при 10-часовом кипячении эквимольных количеств 2-тенилглиоксаля и бензолсульфамида в бензоле.

***N,N'*-(2'-Теноилметил)-бис-4-толуолсульфониламид (17)** получили по аналогичной методике с выходом 74 % из соединения **15**, бесцветные кристаллы, т. пл. 197 – 200 °С. Спектр ЯМР (300 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 2,34 с (6H, Me); 6,01 т (1H, CH, <sup>3</sup>J = 9,0 Гц); 7,24 д и т (5H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 8,0 Гц, и H<sub>Th</sub><sup>4</sup>); 7,56 д (4H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 8,0 Гц); 7,84 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3,5 Гц); 8,09 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 4,2 Гц); 8,84 д (2H, CHNH, <sup>3</sup>J = 9,0 Гц). ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3278 (NH), 3250 (NH), 1640 (C=O), 1345 (SO<sub>2</sub>), 1170 (SO<sub>2</sub>). Найдено, % :N 5,84; S 20,42. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено, %: N 6,03 ; S 20,70.

***N*-Хлор-*N*-[1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)]уретан (18).** Смесь 0,229 г (1 ммоль) соединения **2** и раствор 0,455 г (4,19 ммоль) *трет*-бутилгипохлорита в 10 мл дихлорметана перемешивали 48 ч при 19-21 °С, фильтровали, фильтрат упаривали в вакууме 25 мм рт. ст., остаток выдерживали 2 ч при 20 °С и 3 мм рт. ст. Получено 0,228 г (95 %) *N*-хлор-*N*-[1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)]уретан **18**, желтоватая вязкая жидкость. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1,37 т (3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц); 4,35 д кв (2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц, *J*<sup>с<sub>м</sub></sup> = 2,1 Гц), 6,62 с (1H, CH); 7,21 т (1H, H<sub>Th</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 4,2 Гц), 7,82 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 4,5 Гц), 7,96 д (1H, H<sub>Th</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3,9 Гц). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 248 [M+H<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (7); 246



$[M+H^+-H_2O]^+$  (26); 57 (100). Найдено (%): Cl 14,25.  $C_7H_{10}ClNO_4S$ . Вычислено (%): Cl 14,79.

**N-Хлор-N-[1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)]тозиламид (20).** Смесь 0,311 г (1,00 ммоль) соединения **15** и раствор 0,910 г (8,38 ммоль) *трет*-бутилгипохлорита в 10 мл дихлорметана перемешивали 55 ч при 19-21 °С. Раствор упаривали в вакууме 25 мм рт. ст., остаток промыли 2 мл гексана, сушили в вакууме 3 мм рт. ст. Получено 0,311 г (90 %) *N*-хлор-*N*-[1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)]тозиламида **20**, бесцветное кристаллическое вещество. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 2,48 с (3H, Me); 4,78 уш. с (1H, OH); 6,64 уш. с (1H, CH<sub>2</sub>); 7,26 т (1H, H<sub>Th</sub><sup>4</sup>,  $^3J = 4,5$  Гц), 7,39 д (2H, H<sub>Ar</sub><sup>3,5</sup>,  $^3J = 8,4$  Гц); 7,85 д д (1H, H<sub>Th</sub><sup>5</sup>,  $^3J = 5,1$  Гц,  $J = 0,9$  Гц) 7,93 д (2H, H<sub>Ar</sub><sup>2,6</sup>,  $^3J = 8,4$  Гц); 8,25 д д (1H, H<sub>Th</sub><sup>3</sup>,  $^3J = 3,9$  Гц,  $J = 0,9$  Гц). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 348  $[M+H]^+$  (5); 348  $[M+H]^+$  (14); 330  $[M+H^+-H_2O]^+$  (46); 328  $[M+H^+-H_2O]^+$  (100). Найдено (%): Cl 10,04.  $C_{13}H_{12}ClNO_4S_2$ . Вычислено (%): Cl 10,25.

**Список литературы:** 1. *Жунгвету Г.И., Чухрий Ф.Н.* / Взаимодействие индола с  $\alpha$ -кетоальдегидами // Ж. Всес. Хим. о-ва им. Д.И. Менделеева – 1970. – Т.15, №3. – С.353 – 354. 2. *Штамбург В.Г., Аніщенко А.О., Івонін С.П.* / 3-Арил-2-фурилхіноксаліни // Міжнародна конференція «Хімія азотовмісних гетероциклів», 2-5 жовтня 2000 р., Харків. Тез доп. – 2000. – С.117. 3. *Ровинский М.С., Долюк В.Г., Штамбург В.Г., Кремлев М.М.* / Некоторые превращения 2-тиенилглиоксала // Вop. хим. и хим. технологии. – 1977. – Вып.47. – С. 6- 11. 4. *Вінник А.О., Рябовол Я.І., Замігайло Л.Л.* / Трикомпонентна однореакторна конденсація 4-гідроксикумарину, арилгліоксалів та тіосечовини // VII Всеукраїнська конференція мол. вчених та студентів з актуальних питань хімії. – Дніпропетровськ, 2009. – Тез. доп., С.148. 5. *Ровинский М.С., Долюк В.Г., Жуховицкий В.Б., Штамбург В.Г., Кремлев М.М.* / Получение 3-арилхиноксалонов // Хим. гетероцикл. соед. – 1977. - № 6. – С. 819 – 820. 6. *McGillivray G., ten Krooden E.* / Chlorination with t-butylhypochlorite in the presence of alcohols. Part 2. Effect of structure of alcohol and order of addition of reactants, on the reactions of substituted thiophene // South Africa Journ. Chem. – 1989. – V. 42, No 3. – P.113 -119.

*Поступила в редколлегию 15.06.2012*